

Japanese Patent Publication No. 35421/1980

(JP-55-35421B2)

What is claimed is:

1. A flame-retardant polyoxymethylene composition formed by adding, as a flame retardant or retardants, one or not less than two members selected from melamine, guanamine, melam, ammelide, ammeline, and a methylol, alkyl or allyl derivative thereof, dicyandiamide, and a methylol derivative thereof, to the polyoxymethylene in an amount of not less than about 30% by weight sufficient to render polyoxymethylene flame-retardant and drip-free.

2. A flame-retardant polyoxymethylene composition formed by adding, as flame retardants, one or not less than two members selected from melamine, guanamine, melam, ammelide, ammeline, and a methylol, alkyl or allyl derivative thereof, dicyandiamide, and a methylol derivative thereof, and one or not less than two members selected from phospham, phosphamide, and phosphorus imide, to the polyoxymethylene in amounts sufficient to render polyoxymethylene flame-retardant and drip-free.

⑫特許公報(B2)

昭55-35421

⑮Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑯公告 昭和55年(1980)9月13日

C 08 L 59/02
C 08 K 5/34
5/51
5/16

CAE
CAE
CAE

7446-4 J
6911-4 J
6911-4 J
6911-4 J

発明の数 2

(全5頁)

1

2

⑰難燃性ポリオキシメチレン組成物

審判 昭53-9515

⑱特願 昭46-40353

⑲出願 昭46(1971)6月8日

公開 昭48-7043

⑳昭48(1973)1月29日

㉑発明者 駒沢啓泰

富士市宮下324番地

㉒発明者 池永征夫

富士市宮下324番地

㉓出願人 ポリプラスチック株式会社

大阪市東区安土町2丁目30番地

㉔代理人 井理士 古谷馨

㉕特許請求の範囲

1 ポリオキシメチレンに対し、メラミン、グアニミン、メラム、アメライド、アメリン及びそれらのメチロール、アルキル又はアリル誘導体、ジシアンジアミド、及びそれらのメチロール誘導体の一種又は二種以上を難燃剤としてポリオキシメチレンを少なくとも難燃、非滴下性とするに充分な約30重量%又はそれ以上の量添加してなる難燃性ポリオキシメチレン組成物。

2 ポリオキシメチレンに対し、メラミン、グアニミン、メラム、アメライド、アメリン及びそれらのメチロール、アルキル又はアリル誘導体、ジシアンジアミド、及びそれらのメチロール誘導体の一種又は二種以上と、ホスファム、ホスファミド及びリンイミドの一種又は二種以上とを難燃剤としてポリオキシメチレンを少なくとも難燃、非滴下性とするに充分な量添加してなる難燃性ポリオキシメチレン組成物。

発明の詳細な説明

本発明はポリオキシメチレンを主とする難燃性、成形材料に関するものであり、詳しくはポリオキシメチレン及び燃焼時にトリアジン系化合物を生

成する化合物、さらに燐化合物を含むことを特徴とする難燃性成形用組成物に関するものであり、その目的は優れた物性を有し、しかも難燃性のポリオキシメチレン成形材料を提供するにある。

5 ポリオキシメチレンは優れた物理的、化学的性質を有するため、いわゆるエンジニアリングプラスチックとして、従来銅、亜鉛、アルミニウム等が用いられていた機能部品に広く用いられている。

しかしポリオキシメチレンは他の多くの樹脂と同様、可燃性であるため、用途によつては使用が制限される。したがつてその固有の優れた物性を保持してこれに難燃性を付与することは工業的に大きな意義がある。

従来ポリオキシメチレンに難燃性を付与する方法としてリン酸アンモニウムを添加する方法が知られている(特公昭43-22671)。しかしこの方法で得られた組成物は非常に吸湿性であり、臭気も強く、物性低下が著るしく、又難燃化効果も弱く実用的な樹脂とは言えない。

20 他の樹脂においては、樹脂の種類の違いにかかわらず、主としてハロゲン化合物、三酸化アンチモン及其の代替物質又はリン酸エステル等によつて容易に難燃化出来、すでに実用的な成形材料が市販されている。それに反し、最も難燃化が要求されているエンジニアリングプラスチックであるポリオキシメチレンが現在なお難燃化グレードが実用化の程度に達していないということは、ポリオキシメチレンの難燃化がいかに困難であることを示している。

30 ポリオキシメチレンの難燃化が困難であることは、その構造、化学的性質から容易に理解される。従来プラスチックの難燃化法として不燃性ガスによる酸素の遮断、高温で融解する物質による表面被覆、酸、アルカリによるポリマーの炭化促進等の方法が用いられている。しかしこれらの方法は他の樹脂には有効であつても、ポリオキシメチレンに対しては効果的な方法とは言えない。即ちポ

3

リオキシメチレンは酸素含量が高く(53%)、これは炭酸ガスと水へと完全燃焼するに必要な酸素の33%、一酸化炭素と水へと燃焼するに要する酸素の50%に相当する。したがって完全燃焼のために外部から供給されねばならない酸素は同重量の炭化水素(例ポリエチレン)の僅か29%で充分である。このことはポリオキシメチレンが低酸素濃度の空気中でも燃焼することを示しており(事実、ポリオキシメチレンの酸素指数は15、一般の多くのプラスチックでは18~19)、単に不活性ガスによる酸素遮断だけでは不燃化出来ないことを予想させる。この理由により、一般に難燃剤として最も多用されているハロゲン化合物がポリオキシメチレンに無効であることが理解される。

又ポリオキシメチレンは比較的低温(300℃附近)で分解し可燃性のホルムアルデヒドガスを発生するため、より高温にならないと熔融しない様な多くの無機難燃剤は表面被覆効果がなく無効である。例えばホウ砂、メタホウ酸バリウム、メタホウ酸亜鉛、メタリン酸カリウム等の大多数の無機塩類は無効である。

ポリオキシメチレンの難燃化の最大の壁は主鎖が炭素-酸素結合よりなっていることである。他の難燃化に成功しているポリマーは炭素-炭素結合を含んでいる。したがって難燃剤によつて空気の供給を断ち、脱水剤を作用させれば、脱水又は脱水素によつて炭化し、自己消火の目的を達することが出来る。しかし、ポリオキシメチレンは炭素-炭素結合を主としないため、このような方法では炭化しない。このことが、ポリオキシメチレンの難燃化が、酸素含量の低い多くの合成樹脂はもちろん、含量の等しいセルロースに比較しても困難である原因と考えられる。

したがってリン酸のような脱水、炭化剤を単独で作用させても表面の炭化が非常に少い。例えば、特公昭43-22671の方法により調製した組成物は、燃焼時に炭化促進剤として働いてポリリン酸を生じると考えられるが、実際は炭化物の量が少く表面全体を覆わない。

ポリオキシメチレンの難燃化に当つての他の問題は、ポリオキシメチレンが強塩基又は酸に弱いという事である。したがって一般にプラスチックの添加剤、繊維処理剤等に用いられる中性以外

4

の物質は添加することが出来ず、又ある種のハロゲン化合物のようにポリオキシメチレンの成形強度において分解して塩化水素を発生するようなものも添加出来ない。このため添加物の選択の巾が非常にせまられるのである。

本発明者等はポリオキシメチレンの難燃化について種々検討した結果、従来安定剤として知られていたトリアジン化合物がポリオキシメチレンの難燃剤として有効であり、比較的少量に用いるとポリオキシメチレンを自己消火性に出来ることを発見し、さらにこの効果はリン化合物を併用することにより著るしく増大することを発見した結果本発明にいたつたのである。

トリアジン化合物がポリオキシメチレンの安定剤として有効であることは公知である(例えば特公昭40-21148)しかしこのものが難燃性改善剤として有効であることは知られていない。安定剤としての効果と難燃性向上効果とは全く別であることは、ポリオキシメチレンの良好な安定剤であり、又それ自体が自己消火性であるポリアミドをいかに多量にポリオキシメチレンに添加しても燃焼性が改善されないことから明らかである。

本発明者等はメラミン、グアナミン、メラム、アメライド、アメリン等のトリアジン化合物をポリオキシメチレンに添加することによつて燃焼性が改善されることを発見した。この際完全に自己消火性とするためには40%の添加を必要とし、この量は特公昭43-22671のリン酸アンモニウムと同程度ではあるが、リン酸アンモニウムとは異り、臭、吸湿等の問題がなく、実用面からは著るしい有利性がある。

もちろん難燃化の要求は必ずしも自己消火性である必要はなく、用途によつては非滴下性、難着火性で充分のこともある。即ち完全な自己消火性を望まない場合、それ以下の量の添加でも有効であり、着火性、消火しやすさ、滴下性等の改善が見られる。したがって添加量については難燃性改善の要求と物性とのバランスにおいて決定すべきであり、例えば30%の添加で非滴下性にすることが出来る。

本発明においては上記トリアジン化合物をポリオキシメチレンに対し、少なくともポリオキシメチレンを難燃、非滴下性とするに充分な約30重

5

量%又はそれ以上の量において添加することを要する。

さらにトリアジン化合物は添加時からトリアジン化合物である必要はなく、燃焼時にトリアジン化合物を生成するものであれば有効であり、ジシ

アンジアミド等も有効である。
したがって本発明に用いられる化合物はメラミン、グアナミン、メラム、アメライド、アメリ

ン及それらのメチロール、アルキル、アリル等の誘導体、ジシアンジアミド、及びそれらのメチロー

ル誘導体等を含むトリアジン化合物及びトリアジン生成化合物である。もちろんこれらの化合物は単独又は純品の形で加える必要はなく、工業的見

地からはむしろ粗製混合物が安価である。
さらに本発明者等はトリアジン化合物の効果

を高める方法について検討した結果、リン酸生成化合物が著るしい相乗効果を持つことを発見した。
例えばリン酸ジグアニジンは同一分子内にリン

酸根及び加熱分解時にトリアジン系化合物を生成するグアニジンを有しているが、この化合物は30%添加でポリオキシメチレンを自己消火性にする。
又同様に分子内にリン酸根及トリアジンを含む

化合物であるメラミン-リン酸アンモニウム焼成物(ポリメタリン酸アンモニウム-メラミン塩と考えられる)も30%添加で自己消火性ポリオキシメチレン組成物をあたえる。
更に特公昭43-19218にしたがつて調製したポリメタリン酸アンモニウムをリン酸源とし、これにトリアジン化合物としてメラミンを併用し

ても同様である。
この場合リン酸は添加時からリン酸の形である必要はない。即ち燃焼あるいは熱分解、加水分解によつてリン酸(オルトリン酸ばかりでなく縮合リン酸類も含まれることは、リン酸類は熱時縮合

リン酸に変化することから容易に理解されるであろう)を生成する物質であればよい。
最もおどろくべき例は赤リンである。赤リンは

もちろん典型的な可燃物であり、又単独でポリオキシメチレンに添加しても難燃性を改善しない。ところがこれをトリアジン化合物と併用することにより著るしい難燃効果を発揮する。
例えばトリアジン生成化合物としてリン酸グ

6

アニジンを20%、赤リンを5%加えたものは自己消火性であり、これはリン酸グアニジン単独の際の30%より必要量がさらに低下している。メラミン及び赤リンの組合せ、メラミン、ポリメタリン酸アンモニウム及び赤リンの組合せにおいても同様である。

同様にリン及窒素、水素の化合物も有効であり、しかも、これらの化合物は赤リンに特有の不愉快な臭がないという有利性がある。即ち、塩化リン、オキシ塩化リン、三塩化リン、塩化ホスホニトリルあるいは単体リンとアンモニアから得られるホスファム、ホスファミド、焼リンイミド等のリンと窒素又はさらに水素、酸素等との化合物はその意味で赤リンより優れたリン酸源である。

本発明で使用されるリン酸生成物質にはホスファム、ホスファミド及びリンイミドが含まれる。

リンの添加量については難燃性改善の観点からは特に制限はない。

添加量の少い極限においてはトリアジン化合物のみの効果しかなく、添加量の増加と共に相乗効果が強く表われてくる。

添加量の上限についても効果の点からは何ら制約はなく、トリアジン化合物の量を一定にしてリン化合物を増加させると、効果も強くなる。

もちろん、その場合総添加量(トリアジン化合物とリン化合物の合計)は増加し、物性的に悪影響があるため、必要以上の添加は好ましくはない。その意味ではリン化合物の添加量はトリアジン化合物の量の10倍以下で充分であると言える。

本発明において用いられるポリオキシメチレンなる用語は単にポリオキシメチレンホモポリマーのみを指すのではなく、一般にポリオキシメチレンと呼ばれているオキシメチレンを主とするポリマーを総称するものであつて、エチレンオキサイド、ジオキソラン、ステレン、スピロエステル類、ブタンジオール、ジグリシジルエーテル、グリセリンアルコール等の共重成分を一種以上含む共重合体及びグラフト共重合体、ブロック共重合体も本発明の対象に含まれる。

又本発明における組成物にはポリオキシメチレン及難燃性添加物以外に必要な応じて他物質を含むことも出来る。その例としては各種安定剤、滑剤、物性向上のためのポリマーブレンド、各種無機充填物があげられる。特に物性向上のためガラス繊維を添加することは有利である。

7

ガラスの添加法としては単にポリオキシメチレンにガラス繊維を添加してもよいが、ガラスとポリオキシメチレンの間に強い相互作用を持たせることはより有効である。

又三塩化アンチモン、デカクロロビフェニル等のハロゲン化物を添加することは何ら悪影響はなく、逆に有利な場合もある（例えば共重合ブレンド等によつて炭素-炭素結合を多く含んでいる組成物において）。

本発明の実施において難燃剤等の混合のために用いられる方法には特に制限はなく、通常のポリマーの混合、あるいはポリマーに添加物を入れる方法が用いられる。

例えば所定の割合に添加物及びペレット状、フレーク状、粉末状のポリオキシメチレンを混合し、同時に混練機、押出機等で処理してもよく、又逐次添加してもよい。又より分散をよくするため、※

8

※二軸等の特殊押出機を使用すること、あるいは再押出しをすることが望ましいこともある。

以下実施例をあげて本発明を説明する。

実施例 1

オキシメチレンコポリマー（ポリプラスチック製ジュラコンM90）に種々のトリアジン化合物を種々の配合比で混合し、総量70gをZ型羽を有する二軸ニーダー（ブラベンダー製プラストグラフ）中で10分間200℃に加熱混合した。

プレス成形により作製した試験片についてUL-94法にしたがつて燃焼性を試験した。その結果を次表に示す。表中SE-1は同法により自己消火性非滴下に分類されたものである。又難燃はSE-1には入らないが、燃焼性が改善されたものである。

添 加 物	添加量 (重量%)	効 果
メラミン	40	自己消火 (SE-1)
ジシアンジアミド	40	自己消火 (SE-1)
グアナミン	40	自己消火 (SE-1)
メラミン	30	難燃、非滴下
ジシアンジアミド	30	難燃、非滴下
グアナミン	30	難燃、非滴下
ジシアンジアミド分解物*	30	難燃、非滴下

(*) ジシアンジアミドを加熱分解したメラミン及縮合トリアジンの混合物

実施例 2

オキシメチレンコポリマー（ポリプラスチック製ジュラコンM90）にトリアジン化合物とリン酸生成化合物を混合物又は両者を含む化合物の

形で、配合し実施例1と同様の試験を行つた。結果はリン化合物の効果が明らかであることを示している。

9

10

添 加 物	添加量 (重量%)	効 果
メラミン	40	SE-1
メラミン 赤リン	25 5	SE-1
メラミン ホスファム	25 10	SE-1
メラミン ホスファミド	25 15	SE-1
メラミン リンイミド	25 15	SE-1
添加物なし (ジュラコンM90)	—	可燃、滴下、着火時間4秒

参考例

※ス製ジュラコンM90)に下記リン酸生成化合物
オキシメチレンコポリマー(ポリプラスチック※20を混合し、実施例1と同様の試験を行なった。

添 加 物	添加量 (重量%)	リン分 (重量%)	燃焼性
赤リン	5	5	可燃、滴下
ホスファム	10	5.2	可燃、滴下
ホスファミド	15	6	可燃、滴下
リンイミド	15	4.4	可燃、滴下